

無機膜研究センター

グループメンバー(2021年12月末)

センター長・主席研究員	中尾 真一	研究助手	浦井 宏美
副センター長・主席研究員	小西 久美子	研究助手	奈良 裕子
主席研究員	喜多 英敏	研究助手	佐々 和明
主任研究員	瀬下 雅博	研究助手	大野 信成
主任研究員	來村 和潔	研究助手	新堂 千代子
主任研究員	龍治 真	研究助手	藤井 暁義
研究員	伊藤 史典	研究助手	菰野 恵子
研究員	孟 烈		

無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の研究開発、およびその実用化・産業化に向けた取り組み

1. はじめに

2020年に「パリ協定」が本格的に運用開始され、更に10月には日本においても「2050年カーボンニュートラル」が宣言された。この目標達成のためには、温室効果ガスの実効的な排出削減と、CO₂を資源として活用するカーボンリサイクルの実現が求められている。

シリカ、ゼオライトおよびパラジウムに代表される無機膜は、高分子を素材とする有機膜に比べ、機械的強度や耐熱性・耐薬品性に優れている。また、無機膜を用いたメンブレンリアクター(膜反応器)を用いることで、蒸留法や吸着法などの分離精製工程を必要とする従来の反応プロセスと比較して、エネルギー消費量を大幅に削減し、プロセスを簡素化できる可能性も有している。このような無機膜の優れた特性を踏まえ、革新的生産プロセスを実現できる技術として、蒸留代替としての分離膜の適用、分離回収されたCO₂の有効利用等の研究が進められている。さらに、水素社会構築に不可欠なCO₂フリーかつ低コスト水素製造のための水素分離膜の開発も進められており、温室効果ガスの排出削減に大きく貢献する革新的技術として期待されている。

無機膜研究センターは、無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の早期の実用化、産業化を目的に、研究開発と産業連携を両輪として活動を進めるべく、組織も研究部門と産業連携部門の2つから構成されている。

研究部門では、それぞれに優れた特長を有するシリカ

膜、ゼオライト膜、パラジウム膜をコア技術に、メンブレンリアクターを利用したCO₂分離・回収、有効利用(CCU: Carbon Capture and Utilization)に関する取り組みとして、CO₂を原料とするメタノール合成技術の開発、大気中から回収されたCO₂から液体炭化水素燃料を合成する技術の開発を行っている。また、CO₂フリーかつ低コスト水素製造を目的としたメタン直接分解による水素製造に関する研究も行っている。

産業連携部門では、無機分離膜・支持体メーカーとそのユーザー企業計18社からなる「産業化戦略協議会」において、メーカーとユーザー企業のビジョンの共有を図るべく、会員企業が定期的に意見交換を行い、研究会などの活動を活発に推進している。

本稿では、CCU技術開発とメタンからの水素製造など研究部門の主な成果と今後の展望、そして産業化戦略協議会の活動状況について紹介する。

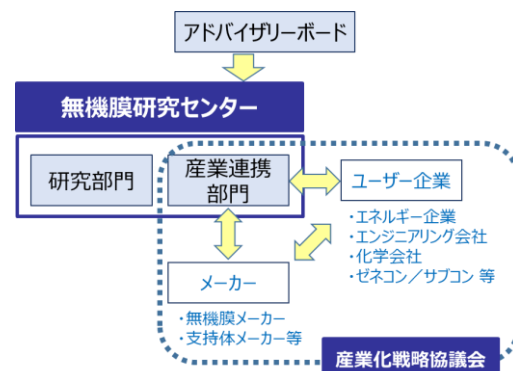


図1 無機膜研究センターの推進体制

2. メタン直接分解によるCO₂フリー水素製造技術の開発

水素社会の構築のためには、水素を低コストで且つ大量に製造する方法が求められる。シェールガス革命以降、長期に安定して供給が可能であるメタンに着目し、これを熱分解することで水素と固体のカーボンを製造し、副生カーボンを販売することで水素の製造コストを低減する技術検討を実施している。メンブレンリアクターの適用により転化率を向上させ、効率的且つ省エネルギーな水素製造を目指す。また、水素製造に際してCO₂を排出しないメリットがあり、脱炭素社会に資する技術開発である。

2019年度にNEDOの委託事業として採択され、

- ①メタン分解に必要な反応温度 500℃以上の耐熱性を有する水素選択透過膜の開発
- ②メンブレンリアクターにおいてメタンを効率的に分解する触媒の開発
- ③水素選択透過膜と触媒から構成されるメンブレンリアクター(図2)の開発とその有効性の実証

を開発項目としている。

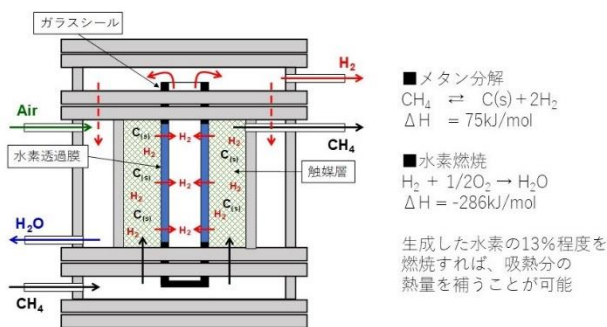


図2 メタン分解により水素製造するメンブレンリアクター

水素選択透過膜膜の開発においては、シリカ膜およびパラジウム(Pd)膜の開発を行った。その結果、共に500℃においてプロジェクトの最終目標である水素透過率 $5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、H₂ 選択透過性 3,000 以上の透過分離性能を有するとともに、高い耐熱性を有する水素選択透過膜膜の開発に成功した。また触媒については、600℃における活性が比較的に高いNi/Fe/Al₂O₃触媒を見出した。

メンブレンリアクター(MR; Membrane reactor)の開発については、メタン直接分解用メンブレンリアクターの水素製造効率およびCO₂排出量の検討を行った結果、図3に示す様に反応温度 500~600℃において、従来の触媒充填型反応器(PBR; Packed bed reactor)と比較して高い水素製造効率および低いCO₂排出量となることが明らかとなった。一般的な水素製造方法であるメタン水蒸気改質反応によるCO₂排出量と比較すると、水蒸気改質反応が0.95 kg-CO₂/Nm³-H₂に対し、メンブレンリアクターによるメタン直接分解では0.2 kg-CO₂/Nm³-H₂であり、約1/5に排出量を抑制できることがわかる。今回の計算では未反応メタンと水素を燃焼させることにより反応熱を賄っているが、水素のみを燃焼させることでCO₂排出を限りなく“ゼロ”に近づけることも可能になると期待できる。

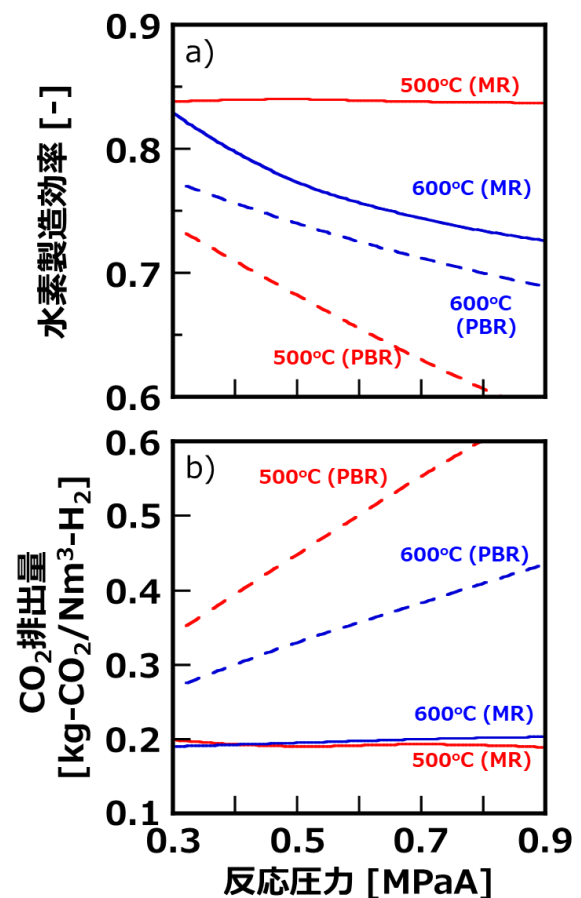


図3 メンブレンリアクター適用による効果の試算結果

a) 水素製造効率, b) CO₂排出量

開発したシリカ膜および Pd 膜を用いたメタン直接分解試験の結果を図4に示す。図中の点線は触媒を充填した反応器、実線はメンブレンリアクターによって理論的に得られる最大のメタン転化率を示している。この結果より、反応温度 600℃、反応圧力 0.4 MPa において Pd 膜の場合で約 80%、シリカ膜の場合で約 70%の転化率が得られており、触媒充填型反応器(約 20%)よりも高い転化率が得られることを実証した。一方で、高い水素製造効率が見られると試算された反応温度 500℃では、メンブレンリアクターと触媒充填型反応器とではメタン転化率が同程度となった。これは、用いた Ni/Fe/Al₂O₃ 触媒の 500℃における活性が低いためであると考えられ、反応温度のさらなる低温化を達成するためには触媒の改良(低温活性の高い触媒の開発)が必要不可欠である。これはメタン直接分解に限らず、無機膜を用いたメンブレンリアクター開発における大きな課題のひとつであり、今後は触媒開発と分離膜開発が一体となって研究開発が推進されていくべきであると考えられる。

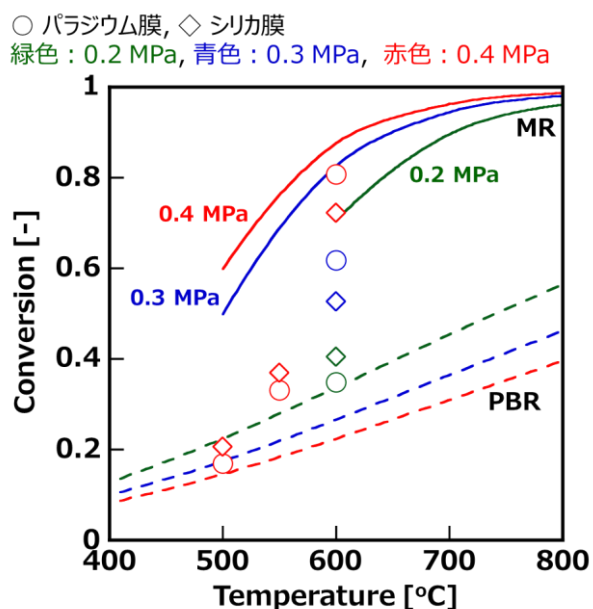


図4 メンブレンリアクターの適用によるメタン転化率の向上効果

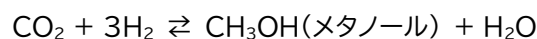
3. CO₂ 有効利用技術の開発

CO₂ 有効利用技術はカーボンニュートラル社会を

現するためのキーテクノロジーとして盛んに研究開発・実証検討が行われている。中でも CO₂ の水素化による有効利用技術は反応により水が生成し、その水が触媒の活性劣化、反応速度の低下の原因となる点が課題となっている。また、多くは発熱反応であり、反応により発生した熱を如何に除去するかも課題の一つである。これらの課題を解決すべく、無機膜研究センターではメンブレンリアクターによる高効率かつ省エネルギー型の CO₂ 有効利用技術の開発を推進している。

3.1. CO₂ を原料とするメタノール合成技術の開発

メタノールは化学品の基幹物質であり、今後需要拡大が見込まれる。メタノール合成は、主として天然ガスを原料とした水蒸気改質反応により合成ガス(COとH₂の混合ガス)を原料として合成される。一般的に Cu/ZnO 系の触媒が用いられており、473~573 K、高压条件下で反応が行われる。しかしながら、メタノール合成は熱力学的には低温・高压有利の反応系であり、この温度域ではワンパスの収率が低い。これは、以下の反応式で表される CO₂ を原料とした場合に顕著である。



一方で、CO₂ からメタノールを合成することができれば、約1億 t/year(メタノールの需要:5000 万 t/year を仮定)の CO₂ 削減ポテンシャルが期待できる。そのため、高効率なメタノール製造方法が求められており、生成する水を反応系外に除去することができればワンパス収率を向上するとともに、従来の触媒反応では困難であった比較的低压条件下にてメタノール合成が可能となる。その方法のひとつとして、水を選択的に引き抜くことのできる膜を具備したメンブレンリアクターの利用が挙げられる。これまで無機膜研究センターでは、水熱安定性を向上させた Si-rich LTA 膜を開発し、メンブレンリアクターに適用することにより反応温度 200℃、反応圧力 4 MPa にて CO₂ 転化率 60% を達成した。これは同条件の触媒充填層型反応器と比較すると約 3 倍の転化率である。

2021 年度、新たに NEDO 事業「カーボンリサイクル・

次世代火力発電等技術開発／CO₂ 排出削減・有効利用
 実用化技術開発／化学品への CO₂ 利用技術開発」に
 JFE スチール株式会社との共同提案が採択され、今後は、
 脱水膜のさらなる高性能化および長尺・大面積化を
 検討し、実用化に向けた研究開発を進めていく。

3. 2. 大気中の CO₂ を原料とした液体炭化水素燃料 (e-fuel)合成技術の開発

多岐にわたるカーボンリサイクル技術の中でも、合成
 燃料は既存の燃料インフラが活用可能であり、他の新燃
 料に比べて導入コストを抑えることが可能なことから、
 その製造プロセスの確立は強く求められている。

無機膜研究センターは、2020 年度より金沢大学およ
 び RITE 化学研究グループと共に NEDO 事業「ムーン
 ショット型研究開発事業／地球環境再生に向けた持続可
 能な資源循環を実現／大気中からの高効率 CO₂ 分離回
 収・炭素循環技術の開発」に参画し、DAC (Direct Air
 Capture) 技術により回収した CO₂ を FT 合成
 (Fischer-Tropsch Synthesis)により液体炭化水
 素燃料に変換する技術開発を担当している(図 5)。FT
 合成もメタノール合成と同様に、CO₂ と水素の反応によ
 り生成する水が触媒劣化、反応速度低下の原因となる。
 また炭素鎖の逐次反応であるため、生成物が ASF 則
 (Anderson-Schulz-Flory:炭素鎖が成長する確率)
 に従うため、反応制御が困難であることも課題として挙
 げられる。

そこで当センターでは、FT 合成用のメンブレンリアク

ターを用いた高効率かつ省エネルギー型の CO₂ 変換技
 術開発を以下の3項目を柱として進めている。

- ①FT 合成へ適用可能な脱水および水素透過膜
- ②FT 合成用メンブレンリアクター
- ③CO₂ 分離回収を含めた最適プロセス構造

脱水膜は、反応により生成する H₂O を、例えばゼオラ
 イトなどの親水性を有する分離膜を用いて反応系外に
 除去することにより触媒劣化を抑制することを目的とし
 ている。水素透過膜は、ゼオライト膜やカーボン膜と比較
 してH₂の透過性に優れたシリカ膜を用い、炭素鎖の逐次
 反応の最適な反応タイミングでH₂を反応場に供給す
 ることにより反応制御を行い、液体炭素燃料を多く得るこ
 とを目的とした新しい取り組みである。現在、これらの
 新規分離膜の開発を行っており、H₂/N₂およびH₂/CO₂
 分離を目的とした従来のシリカ膜よりも高い透過分離性
 能を有するとともに、高い耐水蒸気性を発揮するシリカ
 膜の開発に成功している。

FT 合成用メンブレンリアクターは、新規装置を設計し
 稼働予定である。実験に先立ちシミュレーションモデル
 を構築し、メンブレンリアクターは従来の触媒充填層型
 反応器よりも高いCO₂転化率が得られることを確認し
 た。今後、新規装置を用いてFT合成触媒や操作条件の
 検討を行い、高効率に液体炭化水素を得ることのできる
 メンブレンリアクターの開発を行い、さらにシステム全体
 の最適化を検討することにより省エネルギーな最適プロ
 セス構造の構築を目指す。

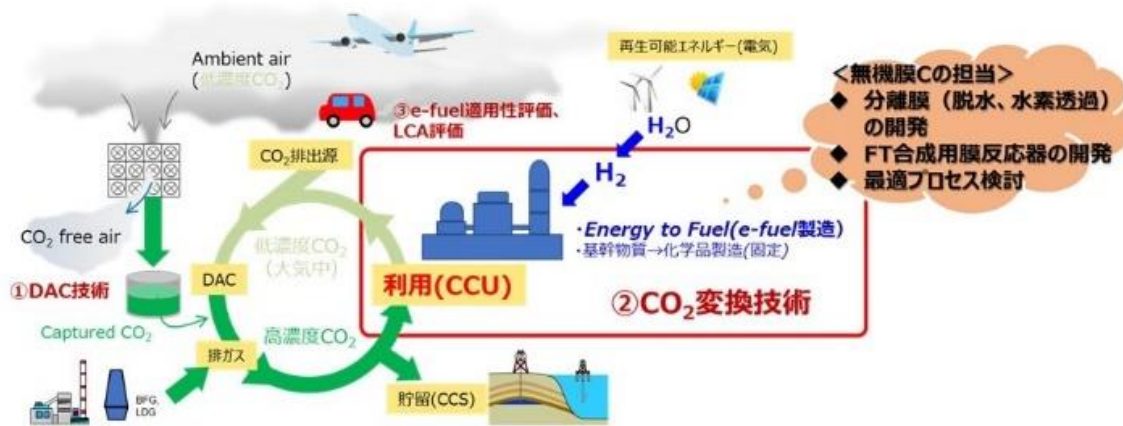


図 5 プロジェクトの全体概要

本事業のムーンショット型研究開発事業は、「日本発の破壊的イノベーションの創出を目指し、挑戦的な研究開発(ムーンショット)を推進するもの」である。無機膜研究センターは、無機膜の構造と耐久性との相関、および分離メカニズムという“Science”を解き明かし、省エネルギー化が期待できる FT 合成用メンブレンリアクターの研究開発を強力に推進していく。

4. 実用化・産業化に向けた取り組み

産業連携部門のコアとなるのは、「産業化戦略協議会」で、分離膜・支持体メーカーとユーザー企業計 18 社(2022 年 1 月時点)が参画している。協議会では、メーカーとユーザー企業のビジョンを共有し革新的環境・エネルギー技術に資する無機膜産業を確立することを目的としている。その実現のために、以下のような事業を推進している。

- ①無機膜を用いた革新的環境・エネルギー技術の実用化・産業化に向けたニーズ・シーズマッチングやロードマップ策定を行う「研究会」の設置および運営
- ②国、NEDO 等からの資金による事業の共同実施の企画
- ③センター研究部門への研究員派遣の受け入れ、研修会の実施
- ④センターアドバイザリーボードおよび研究部門からの技術指導
- ⑤協議会員向け無料セミナーの開催
- ⑥協議会員向けニーズ・シーズ情報の発信

2021年は、新型コロナウイルスの感染拡大の影響で、対面での活動は自粛せざるを得なかったが、WEB を活用して研究会活動、セミナーなどを積極的に推進した。

研究会活動としては、膜反応プロセス研究会と共通基盤(性能評価等)研究会の2つの研究会で新たな検討を開始した。具体的には、膜反応プロセス研究会では、メンブレンリアクターの社会実装に必要な、性能・エネルギー収支・コストの比較検討を可能にする計算プラットフォームの検討を行い、共通基盤(性能評価等)研究会では、無機膜の産業化促進を目指し、分離膜性能評価手

法の標準化に向けた基礎的な検討を行った。

協議会会員向けセミナーもオンラインで開催し、大学、会員企業、膜関連企業などから最新の研究開発動向やニーズ、シーズの紹介、膜の実用化開発事例の紹介などの講演があり、活発な質疑・応答が行われた。さらに、講演内容に関連する特許・文献調査を行い、その要約に無機膜研究センターとしてのコメントを付したニーズ・シーズ情報も、定期的に会員に提供している。

5. おわりに

2021 年 11 月には、2 年ぶりとなる「未来を拓く無機膜 環境・エネルギー技術シンポジウム」をオンラインで開催し、389 名の方に聴講いただいた。本シンポジウムでは、「カーボンリサイクル」を主題として、CO₂分離回収・有効利用、炭素循環技術等の最新動向や実用化に向けた取り組みについて、大学および企業の方々にご講演いただくとともに、無機膜研究センターの最新の研究成果や産業化戦略協議会の取り組みを紹介した。

聴講者からは、カーボンリサイクルについての俯瞰的・総合的展望に加え、実用化に向けた具体的な取り組み、分離技術における無機膜の有効性などについても理解を深めることができたことと好評だった。

2050 年カーボンニュートラルに向け、脱炭素に資する革新的環境・エネルギー技術開発へのニーズはますます高まっている。無機膜研究センターとしても無機膜の強みを生かした基礎・応用研究を深めるとともに、社会実装に向けた動きを加速化させていきたい。